

公開特許公報

BEST AVAILABLE COPY

特許願 (2,000円)

昭和46年/2月28日

特許庁長官井土武久殿

1. 発明の名称
感光性樹脂組成物
2. 発明者
埼玉県入間郡大井町鶴ヶ岡38番地
横田雄三 (ほか/名)
3. 特許出願人
大阪府大阪市北区堂島浜通ノ丁目25番地ノ
(003) 旭化成工業株式会社
4. 代理人代表者
宮崎 輝
〒104 東京都中央区銀座6丁目4番5号 土屋ビル5階
弁理士 阿形 明
電話 (571) 9920 番

5. 添付書類の目録

明細書	1通
図面	1通
願書副本	1通
委任状	1通
出願審査請求書	1通



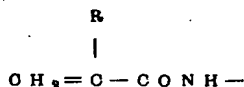
明 細 書

1. 発明の名称

感光性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

スチレンまたはそのアルキル置換誘導体(a)と、不飽和カルボン酸(b)と、所望に応じてアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキルおよび脂肪酸ビニルエステルの中から選ばれた少なくとも1種の不飽和化合物(c)とからなる共重合体とオキシラン環含有エチレン性不飽和化合物との付加生成物に、一般式



(式中のRは水素原子またはメチル基である)で表わされる残基を有するアクリルアミド類および該アクリルアミド類/重量部あたり不飽和カルボン酸類0.1〜/重量部を含有させたことを特徴とする常温で固体状の感光性樹脂組成物。

⑪特開昭 48-85679

⑬公開日 昭48.(1973)11.13

⑫特願昭 46-105713

⑭出願日 昭46(1971)12.28

審査請求 未請求 (全13頁)

庁内整理番号

⑮日本分類

7009 45	2613C19
6906 46	103 B1
7265 46	116 A415
7009 45	2613C15
7009 45	2613C162.1
6348 45	2613C5
6342 48	2513C311.1
7202 48	2513C142.12
6653 45	2613A22
6424 45	2613C311
7009 45	2613C162.11

3. 発明の詳細な説明

本発明は常温で固体状の共重合体とアクリルアミド類を主成分として含む常温で固体状の感光性樹脂組成物に関するものである。

従来、光重合性重合体、カ橋剤、光重合開始剤および光重合抑制剤を含む混合系からなる感光性樹脂組成物としては、種々のものが提案されているが、その光硬化反応の機構は、光照射により生じた光重合開始剤の活性ラジカルが媒体となつてカ橋反応が順次連鎖的に起り、最終的に網目構造の硬化物を形成すると説明される。またこの際の硬化反応速度の大小は、活性ラジカルの移動しやすさ、換言すると、活性ラジカルの移動距離内に反応剤としてのカ橋剤および光重合性重合体が存在し、その活性ラジカルを容易に捕捉し得るか否かによつて決定される。したがつて、大きな硬化反応速度を得るためには、液相の組成物を用いて、光重合性重合体およびカ橋剤の分子密度を小さくし、活性ラジカルの移動を容易にさせる必要がある。しかしながら、この場合には、大きな硬化反

に対してアクリルアミド類約50重量部以上)含有させることによつて液相の場合と同程度の大きな硬化反応速度を示すことを見出した。

しかしながら、この組成物においては、アクリルアミド類と共重合体との相溶性が悪いために、貯蔵中にアクリルアミド類が結晶化析出してその均一な混合状態が著しく損なわれるという欠点を有し、したがつて、この組成物の硬化反応の結果得られる硬化物は極めて物性の劣るものであつて、実際の使用にはとうてい耐え得るものではなかつた。

本発明者らは、このような欠点を克服すべく種々研究した結果、アクリルアミド類とアクリル樹脂との相溶性は、特定量の不飽和カルボン酸類の添加により著しく高められるということを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに到つた。

すなわち、本発明は、スチレンまたはそのアルキル置換誘導体(a)と、不飽和カルボン酸(b)と、所望に応じてアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル

を示し、しかも長期間保存しても感度が低下しないなど種々の利点を有する。

本発明において用いられる光重合性重合体は、スチレンまたはそのアルキル置換誘導体(a)と、不飽和カルボン酸(b)と、所望に応じアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキルおよび脂肪酸ビニルエステルの中から選ばれた少なくとも1種の不飽和化合物(c)とからなる共重合体にオキシラン環含有エチレン性不飽和化合物を付加させた常温で固体状の共重合体である。

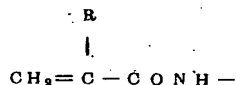
これらの成分は通常スチレンまたはそのアルキル置換誘導体30~95重量%および不飽和カルボン酸5~70重量%の割合で用いられるが、所望に応じ20重量%以下のアクリロニトリルまたはメタクリロニトリル、30重量%以下のアクリル酸アルキルまたはメタクリル酸アルキルエステルを含有させることができるし、さらにアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステルの

応が得られたとしても、実際の製版工程において、ネガの密着が得られないために解像力が低下する十分な精度の膜厚の樹脂版を得ることが困難である、取扱い上不便であるなど、液相の組成物を用いることによる種々の不都合が生じる。他方、このような不都合は固相の組成物を用いることにより回避し得るが、この場合には、前記したように、逆にその光照射による硬化反応の速度が小さくなるという欠点が生じる。

本発明は、これらの欠点を克服した、固相であると共に液相と同程度の大きな硬化反応速度を示し、しかも長期間にわたつてすぐれた貯蔵安定性を示す。常温で固体状の新規な感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。

本発明者らは、常温で固体状の感光性樹脂組成物として、側鎖に不飽和基を持つ特別の光重合性共重合体とアクリルアミド類とを主成分として含むものがすぐれた光硬化反応性を示し、しかも、この組成物はカ橋剤としてのアクリルアミド類を多量(たとえば、光重合性共重合体100重量部

および脂肪酸ビニルエステルの中から選ばれた少なくとも1種の不飽和化合物(c)とからなる共重合体とオキシラン環含有エチレン性不飽和化合物との付加生成物に、一般式



(式中のRは水素原子またはメチル基である)で表わされる残基を有するアクリルアミド類および該アクリルアミド類1重量部あたり不飽和カルボン酸類0.1~1重量部を含有させたことを特徴とする常温で固体状の感光性樹脂組成物を提供するものである。

本発明の組成物は、その含有する不飽和カルボン酸類の特異な作用により、共重合体とアクリルアミド類とは極めて均一な状態で混和し、長期間貯蔵してもアクリルアミド類が結晶化析出するようなことはない。また、本発明の組成物は、常温で固体状を示すにもかかわらず、従来の固相系組成物とは異なり、液相系と同程度の硬化反応速度

総量の50重量%までを脂肪酸ビニルエステルで置きかえることもできる。

本発明における基本重合体の製造に用いられるスチレンまたはそのアルキル置換誘導体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどをあげることができ、これらは単独でまたは混合して使用される。不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、 α -エチルアクリル酸、アングリカ酸、イタコン酸、マレイン酸またはフマル酸のモノメチルエステル、モノエチルエステル、モノプロピルエステル、モノイソプロピルエステル、モノノルマルブチルエステル、あるいは無水マレイン酸、無水イタコン酸などをあげることができ、これらは単独でまたは混合して使用される。アクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ノルマルプロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸オクチル、アクリル酸(2-エチル

ルヘキシル)、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリルなどをあげることができ、これらは単独でまたは混合して使用される。またアクリロニトリルおよびメタクリロニトリルはそれぞれ単独で使用することもでき、また混合して使用することもできる。また脂肪酸ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどをあげることができる。これらはそれぞれ単独でまたは混合して使用することができる。

基本重合体は、スチレンまたはそのアルキル置換誘導体と不飽和カルボン酸、場合によつてはこれらの成分のほかにさらにアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルおよび(または)アクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸アルキルエステルまたは脂肪酸ビニルエステルを、通常行なわれる方法で溶液重合、乳化重合または懸濁重合することにより製造される。この重合反応において、重合開始剤として過酸化物、アゾ化合物な

どを使用することができるが、PS版としての放置安定性を考慮すると、できるだけ分解効率のよい重合開始剤を使用することが好ましい。重合溶媒としては、ケトン類、エステル類、アルコール類、エーテル類、芳香族炭化水素類等を用いることができるが、オキシラン環含有エチレン性不飽和化合物の付加反応時の反応安定性より、アルコール系溶媒、特に炭素数が3~5のアルコールが良好である。

本発明組成物における重合体基剤は、基本重合体のカルボキシル基へのオキシラン環含有エチレン性不飽和化合物の付加反応により得られる。

反応溶媒としては、ケトン類、エステル類、アルコール類、エーテル類、芳香族炭化水素類等を用いることができるが、反応の安定性からみると、アルコール系溶媒、特に炭素数が3~5のアルコールまたはこれらのアルコールと他種の有機溶媒との混合溶媒が好ましい。また反応触媒としては、カルボン酸とオキシラン環化合物の反応触媒であればどのようなものでも使用可能であるが、特に

トリメチルベンジルアンモニウムハイドロオキシイドが有効である。またこの反応を行なうにあたり、オキシラン環含有エチレン性不飽和化合物のビニル型付加重合を抑制するため、反応系に重合禁止剤として還元性物質を存在させておく必要がある。このような化合物としてはハイドロキノンが有効である。

オキシラン環含有エチレン性不飽和化合物としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アクリルグリシジルエーテル、 α -エチルグリシジルアクリレート、クロトニルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジル、イソクロトン酸グリシジル、イタコン酸モノアルキルエステルモノグリシジルエステル、フマル酸モノアルキルエステルモノグリシジルエステル、マレイン酸モノアルキルエステルモノグリシジルエステル等をあげることができる。得られる重合体の感光速度、支持体への接着性、アルカリ現像性および皮膚の強靱性よりみて、基本重合体のカルボキシル基に対し、0.03~1.0当量、特に好ましくは0.10

～0.80当量のオキシラン環含有エチレン性不飽和化合物が付加される。

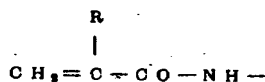
本発明の組成物における前記常温で固体状の共重合体としては、通常、Durransの水銀法（具体的測定法については、たとえば東京化学同人発行「高分子合成実験法」第1版第43頁参照）で示されるポリマー融解温度が約40℃以上のもので用いられる。また、ポリマー融解温度が約90℃以上の共重合体を用いる場合には、カ橋剤としてのアクリルアミド類としては、固体状のもの外液状のものを用いることができる。ポリマー融解温度が約40～約90℃の範囲の共重合体を用いる場合には、約30℃以上の融点を持つアクリルアミド類が用いられる。いずれにしても、この共重合体とアクリルアミド類は、得られる組成物が固体状を示すように、適当に選択される。

本発明の組成物において好ましく用いられる光重合性共重合体としては、具体的には、たとえば次のものを示すことができる。

(1) スチレン7.0重量部とアクリル酸3.0重量部

との付加反応率68%)。

本発明において用いるカ橋剤は、一般式



(式中、Rは水素原子またはメチル基である)で表わされる残基を持つアクリルアミド類であり、このものは、通常、固体状または高沸点の液体であり、その上、貯蔵安定性がよく、また工業的に安価に入手し得る。このようなアクリルアミドとしては、具体的には、たとえば次のものを示すことができる。

アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド、N-エトキシメチルアクリルアミド、N-エトキシメチルメタクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミド、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、

との共重合体にグリシジルメタクリレートが付加させたもの（カルボキシル基に対するグリシジル付加反応率68%）。

(2) スチレン6.3重量部とアクリロニトリル7重量部とアクリル酸3.0重量部との共重合体にグリシジルメタクリレートが付加させたもの（グリシジルメタクリレートの付加反応率65%）。

(3) スチレン6.0重量部とブチルアクリレート10重量部とアクリル酸3.0重量部との共重合体にグリシジルメタクリレートが付加したもの（グリシジルメタクリレートの付加反応率66%）。

(4) スチレン6.0重量部とブチルアクリレート6重量部と酢酸ビニル4重量部とアクリル酸3.0重量部との共重合体にグリシジルメタクリレートが付加させたもの（グリシジルメタクリレートの付加反応率69%）。

(5) スチレン6.0重量部とアクリロニトリル5重量部とブチルアクリレート5重量部とアクリル酸3.0重量部との共重合体にグリシジルメタクリレートが付加させたもの（グリシジルメタクリレ-

N,N'-メチレンビスメタクリルアミド、N,N'-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、N,N'-ヘキサメチレンビスメタクリルアミド。

また、本発明の感光性組成物においては、硬化反応後に得られる樹脂画像の物性、たとえばたわみ性、機械的および化学的強度を向上させるために、前記アクリルアミド類の一部を慣用の付加重合性モノマーで置き換えることもできる。たとえば、このようなモノマーとしては、次のようなものを示すことができる。アクリル酸およびそのエステル：たとえば、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート（ポリエチレングリコールの平均分子量は約2,000以下）、ポリプロピレングリコールジアクリレート（ポリプロピレングリコールの平均分

子量は約2,000以下)、1,3-ブチレンジグリコールジアクリレート、グリセリントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、グリシジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートなど。

メタクリル酸およびそのエステル：プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、エチレンジグリコールジメタクリレート、プロピレンジグリコールジメタクリレート、ジエチレンジグリコールジメタクリレート、ポリエチレンジグリコールジメタクリレート（ポリエチレンジグリコールの平均分子量は約2,000以下）、プロピレンジグリコールジメタクリレート、ポリプロピレンジグリコールジメタクリレート（ポリプロピレンジグリコールの平均分子量は約2,000以下）、1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート、グリセリントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレート、グリシジルメタクリ

レート、シクロヘキシルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど。

α-置換アクリル酸：たとえば、α-クロロアクリル酸、α-ブromoアクリル酸など。

スチレンおよびその誘導体：たとえば、p-ビニルフェノール、p-ビニル安息香酸、ジビニルベンゼンなど。

ビニルエステル類：たとえば、ビニルステアレート、ビニルベンゾエートなど。

アリルエステル類：たとえば、アリルメタクリレート、ジアリルフタレートなど。

アクリルアミド類が前記した付加重合性モノマーで置換される割合は、約50%以下になるようにするのが好ましい。これらの重合性モノマーの量がこの割合以上になると、得られる組成物が流動性のもとなつたり、その安定性が損なわれたりするなどの不都合が生じる傾向がある。

本発明の感光性組成物は、前記した共重合体に対し、アクリルアミド類と特定量の不飽和カルボン酸類とを含有させたことを特徴とする。この不

飽和カルボン酸類の添加により、それら成分の相溶性は著しく改善されると共に、その光硬化反応速度は高い状態に維持され、さらに硬化反応後に得られる硬化物の種々の物性が改善される。この場合の不飽和カルボン酸としては、脂肪族および芳香族の種々のモノおよびポリカルボン酸が使用される。このようなカルボン酸としては具体的に次のようなものを示すことができる。

脂肪族モノカルボン酸類：アクリル酸、ビニル酢酸、クロトン酸、イソクロトン酸、メタクリル酸、アクリル酸、ギ酸アリル、α-クロルアクリル酸、β-クロルアクリル酸、ソルビン酸、チグリ酸、β-(2-フリル)アクリル酸、アンゲリカ酸、リンデル酸、ツズ酸、油酸、エライジン酸、鯨油酸、リシノール酸、リノール酸、プロピオール酸、タリリン酸、リノレン酸、α-リノレン酸、エレオステアリン酸、アラキドン酸、いわし酸、ニシン酸など。

脂肪族系ポリカルボン酸：マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アコニット酸、イソプロピリデ

ンコハク酸、グルタコン酸、シトラコ酸、ブロムフマル酸（トランス、シス型）、メサマン酸など。

芳香族不飽和カルボン酸：無水ケイ皮酸、o-ニトロケイ皮酸、m-ニトロケイ皮酸、p-ニトロケイ皮酸、2,4-ジオキシケイ皮酸、2,5-ジオキシケイ皮酸、3,5-ジオキシケイ皮酸、α-フェニルアロケイ皮酸、α-フェニルケイ皮酸、α-ブロムケイ皮酸、β-ブロムケイ皮酸、α-メチルアロケイ皮酸、β-メチルアロケイ皮酸、α-メチルケイ皮酸、β-メチルゲイ皮酸、p-メトキシケイ皮酸、o-メトキシケイ皮酸、ベンジリデン乳酸、ベンジリデンマロン酸、β-ベンジリデンプロピオン酸、β-ベンゾイルアクリル酸など。

前記した不飽和カルボン酸類は、本発明の組成物においては、アクリルアミド類/重量部あたり0.1~1重量部の範囲で使用する。この不飽和カルボン酸類の使用量がアクリルアミド類/重量部に対し0.1重量部より少なくなると、共重合体とアクリルアミド類との相溶性を高める効果が小さ

くなり、その結果アクリルアミド類が晶析するようになるので好ましくない。他方、その使用量がアクリルアミド類ノ重量部に対しノ重量部を越えるようになると、組成物の光硬化反応の結果得られる硬化物の強度が低下するようになるので好ましくない。また、不飽和カルボン酸量をこの範囲内で選定する時には、組成物の硬化反応速度は液相系の組成物の場合と同程度に保持することが可能である。

また、本発明の組成物においては、この種感光性樹脂組成物に慣用されている光重合開始剤、光重合抑制剤などを含有させることができる。本発明において使用される光重合開始剤としては、たとえばベンゾイン、ブチロイン、トリオイン、アセトイン、 α -メチルベンゾイン、 α -ベンジルベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ビバロインエチルエーテル、アニソインエチルエーテルなどの α -カルボニルアルコールまたはそのエーテルや、 γ -メチルアントラキノ、 γ -エチルアントラキノ、 γ -

第三ブチルアントラキノ、ノークロールアントラキノ、アントラキノ γ -ノールアルデヒド、 γ -ニトロアントラキノ、アントラキノ γ -メチオール、 γ -シクロヘキシルアントラキノ、 γ -アミノ γ -メチルアントラキノ、 γ 、 γ -ジメチルアントラキノ、 γ -メトキシアントラキノ、アントラキノ γ -ノールカルボニルクロリドなどのアントラキノ誘導体をあげることができる。その他、スルフィド類、過酸化物およびアゾ化合物なども用いることができる。

これらは、それぞれ単独で用いてもよいし、また混合して用いてもよい。

本発明の感光性樹脂組成物は、前記した各成分をロール、ニーダなどを用いて充分混合するか、あるいは各成分を溶媒に溶解させた状態で混合したのち乾燥することによつて調製することができる。この場合に使用される溶媒として、アルコール、ケトン、エステル、環状エーテル、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素類を示すことができる。これらの溶媒は、その乾燥速度との関連で、

単独あるいは適当に組合せて用いることができる。

本発明の組成物は、常温で固体状であり、塊状、粉状の外、目的に応じてペレット状、フレーク状、フィルム状、あるいはシート状などの任意の形で使用することができる。また、本発明の組成物を印刷版作成用の光重合性要素として用いる場合は、本発明の組成物を層状に成形して支持体上に接着したり、溶媒とに溶解させて感光液としたのち、回転塗布機、ロールコータなどを用いて支持体に支持させて用いることができる。

本発明の感光性樹脂組成物は、原画を通して活性光線に露光し、次いで現像することにより画像を形成する。活性光線の光源としては、炭素アーク灯、水銀灯、ケイ光灯などが好適である。

本発明の組成物においては、不飽和カルボン酸類を特定量含有させたことにより、光重合性共重合体とアクリルアミド類とは極めて良く相溶したものであり、長期間貯蔵してもアクリルアミド類が結晶析出するようなことはなく、その組成は長期間にわたつて均一に維持することが可能である。

本発明の組成物の光硬化反応速度は、液相系の組成物と同程度の大きさであり、またその感度は長期間保持しても低下することはない。従来の固相系においては感度の低下が大きく、平版とした場合には安定性の悪いものしか得ることができなかつたが、本発明の組成物を用いる時には著しく改善された安定性を持つ平版と得ることができる。さらに、本発明の組成物を用いて得られる樹脂画像は、その不飽和カルボン酸類の添加により、たわみ状、機械的および化学的強度においても改善されたものであり、殊に、平版として用いる時は耐刷力において著しく改善されたものである。

次に本発明を参考例および実施例によりさらに詳細に説明する。

参考例 1~5

かきまぜ機、還流冷却器、滴下漏斗および温度計を備えた内容積500mlの四つ口フラスコに、反応溶媒としてイソプロピルアルコール100gを入れ、窒素置換を行ないながら80℃に加熱した。滴下漏斗にスチレン70g、アクリル酸30

および重合触媒としてN, N'-アゾイソブチロニトリル3gの混合物を入れておき、該混合物を2時間30分を要して滴下し、次いで80℃で5時間30分加熱することによつて反応を完結した。この反応混合物60℃に冷却し、次いでこれにイソプロピルアルコール96g、重合禁止剤としてハイドロキノン0.3g、反応触媒としてトリメチルベンジルアンモニウムハイドロオキシドの40%メタノール溶液3.75gを加えた。次に内容物を80℃に昇温したのち、ハイドロキノン0.3gを含むグリシジルメタクリレート30gを1時間で滴下し、さらに4時間反応を続けた。そして室温に冷却後、淡黄色の粘稠な重合体を得た。この重合体の融解温度は92℃であつた。

同様にして得られた種々の共重合体の融解温度を共重合体を構成する単量体の成分組成との関連で第1表に示す。

参考例番号	重合体を構成する単量体の成分組成 (重量比)	重合体融解温度 (℃)
1	St(7)/Ac(3)/GMA(3)	92
2	St(6)/Ac(3)/AN(1)/GMA(3)	90
3	St(6)/Ac(3)/BA(1)/GMA(3)	70
4	St(30)/Ac(15)/BA(3)/VAc(2)/GMA(15)	80
5	St(12)/Ac(6)/BA(1)/AN(1)/GMA(6)	80

注) 表中に示した記号は次の通りである。

St: スチレン Ac: アクリル酸

AN: アクリロニトリル

BA: ブチルアクリレート

VAc: 酢酸ビニル GMA: グリシジルメタクリレート

実施例 1~5

参考例1~5で得た溶媒を含む重合体(固形分100g)、アクリルアミドおよびフマル酸の種類の量を酢酸エチル500mlに混合溶解し、これを厚さ0.1mmのポリエステルフィルム上に厚さ2mmのベアラーを置いて流延し、温度25℃、

湿度30%の条件下で3時間乾燥させたのち、減圧乾燥(温度40℃、圧力10mmHg、5時間)を行ない、厚さ1mmの重合体シートを得た。このシートは透明であつた。この重合体シートを、温度30℃、湿度30%の条件下で1カ月間放置した。その結果を第2表に示す。

第 2 表

実施例番号	重合体の種類	配合成分の組成 (g)	シートの状態	
			成形直後	1カ月間放置後
1	参考例1	AA(70)/FA(35)	透明、結晶の析出なし	変化なし
2	参考例2	AA(65)/FA(35)		
3	参考例3	AA(60)/FA(30)		
4	参考例4	AA(55)/FA(30)		
5	参考例5	AA(50)/FA(25)	結晶析出	—
対照例	参考例5	AA(50)		

(注) 表中の記号は次の通りである(以下同じ)。

AA: アクリルアミド

FA: フマル酸

実施例 6~29

参考例1~5で得た溶媒を含む重合体の溶媒を

石油エーテルで置換したのち、減圧乾燥(温度50℃、圧力10mmHg、3時間)して固体状とした。この固体状の重合体100gに、種々のアクリルアミド類およびフマル酸の種々の量をロールを用いて混合し、これを厚さ1mmのポリエステルフィルムで上下からはさみ、温度50℃、圧力50kg/cm²の条件下でプレスしてシート状に成形した。

次に、このシートの片面のポリエステルフィルムをはがし、温度30℃、湿度30%の条件下に1カ月間放置し、そのシートの状態を観察した。その結果を第3表に示す。

実施例 番 号	重合体 番 号	配合成分の組成 (g)	シートの状態	
			成形直後	1ヵ月間放置後
6	参考例 1	MAA/FA (70/35)	透 明 結晶析出なし	変化なし
7	"	NMA/FA (70/35)	"	"
8	"	MMA/FA (70/35)	"	"
9	"	MBA/FA (70/35)	"	"
10	参考例 2	NAA/FA (65/35)	"	"
11	"	MMA/FA (65/35)	"	"
12	"	MBA/FA (65/35)	"	"
13	参考例 3	NMA/FA (60/30)	"	"
14	参考例 4	MAA/FA (55/30)	"	"
15	"	MBA/FA (55/30)	"	"
16	参考例 5	NMA/FA (50/25)	"	"

実施例 番 号	重合体 番 号	配合成分の組成 (g)	シートの状態	
			成形直後	1ヵ月間放置後
17	参考例 5	MMA/FA (50/25)	透 明 結晶析出なし	変化なし
18	"	MBA/FA (50/25)	"	"
19	"	HEA/FA (50/25)	"	"
20	"	EMA/FA (40/20)	"	"
21	"	HMB A/FA (55/25)	"	"
22	"	BMA/FA (40/20)	"	"
23	"	NMA/EMA/FA (25/20/20)	"	"
24	"	AA/HEA/FA (40/10/25)	"	"
25	"	MAA/BMA/FA (40/10/25)	"	"
26	参考例 3	EMA/FA (45/25)	"	"
27	"	MMBA/FA (60/30)	"	"
28	"	AA/HEA/FA (40/20/30)	"	"

実施例 1-7

参考例 1-5 で得た重合体溶液（固形分 100%）に、アクリルアミドおよびフマル酸の種々の量を酢酸エチル 500ml に混合溶解したものを加え、これを厚さ 0.1mm のポリエステルフィルム上に厚さ 2mm のベテラを置いて流下し、

（注） 表中の記号次の通りである。

MAA=メタクリルアミド

NMA=N-メチロールアクリルアミド

MMA=N-メトキシメチルアクリルアミド

MBA=N, N'-メチレンビスアクリルアミド

HEA=N-ヒドロキシエチルアクリルアミド

EMA=N-エトキシメチルアクリルアミド

BMA=N-ブトキシメチルアクリルアミド

HMB A=N, N'-ヘキサメチレンビスアクリルアミド

実施例 29

参考例 5 で得た溶媒を含む重合体 100g を実施例 6 と同様にして固相化し、これにアクリルアミド類と不飽和カルボン酸類を種々の量で添加混

合し、シート化した。これを同様に温度 30℃、湿度 30% の条件下に 1ヵ月間放置し、そのシートの状態を観察した。その結果を第 4 表に示す。

第 4 表

実施例 番 号	配合成分の組成 (g)	シートの状態	
		成形直後	1ヵ月間放置後
29	AA/CRA (50/25)	透 明、 結晶析出なし	変化なし
30	NMA/CRA (50/25)	"	"
31	MMA/CRA (50/25)	"	"
32	MBA/CRA (50/25)	"	"
33	AA/AGA (60/30)	"	"
34	NMA/AGA (70/40)	"	"
35	MMA/AGA (70/20)	"	"
36	MBA/AGA (60/40)	"	"

実施例 番 号	配合成分の組成 (g)	シートの状態	
		成形直後	1ヵ月間放置後
37	AA/OA (50/40)	透 明、 結晶析出なし	変化なし
38	MAA/OA (60/25)	"	"
39	HMBA/OA (70/50)	"	"
40	AA/ERA (70/35)	"	"
41	MMA/ERA (50/40)	"	"
42	MBA/ERA (60/40)	"	"
43	HMBA/ERA (50/20)	"	"
44	AA/LNA (50/20)	"	"
45	NMA/LNA (50/10)	"	"
46	MMA/LNA (50/15)	"	"
47	AA/PPA (50/10)	"	"

実施例 番 号	配合成分の組成 (g)	シートの状態	
		成形直後	1ヵ月間放置後
48	MBA/PPA (50/10)	透 明、 結晶析出なし	変化なし
49	HMBA/PPA (40/10)	"	"
50	AA/MLA (50/30)	"	"
51	NMA/MLA (70/40)	"	"
52	MBA/MLA (70/50)	"	"
53	AA/ACA (50/25)	"	"
54	MMA/ACA (50/25)	"	"
55	NMA/ACA (50/10)	"	"
56	AA/GTA (50/40)	"	"
57	MAA/GTA (40/20)	"	"
58	HMBA/GTA (50/30)	"	"

実施例 番 号	配合成分の組成 (g)	シートの状態	
		成形直後	1ヵ月間放置後
59	MBA/GTA (50/25)	透 明、 結晶析出なし	変化なし
60	AA/OTA (50/20)	"	"
61	NMA/OTA (60/40)	半 透 明、 結晶析出なし	"
62	HMBA/OTA (60/40)	"	"
63	MAA/MSA (50/20)	"	"
64	MBA/MSA (50/30)	透 明、 結晶析出なし	"
65	HMBA/MSA (50/10)	"	"
66	AA/CNA (40/10)	"	"
67	MAA/CNA (50/20)	"	"
68	NMA/CNA (50/20)	"	"
69	MBA/CNA (40/30)	"	"

実施例 番 号	配合成分の組成 (g)	シートの状態	
		成形直後	1ヵ月間放置後
70	AA/NONA (50/20)	透 明、 結晶析出なし	変化なし
71	NMA/NONA (40/10)	"	"
72	MBA/NONA (40/10)	"	"
73	AA/MONA (40/30)	"	"
74	MBA/MONA (40/20)	"	"
75	HMBA/MONA (50/30)	"	"
76	AA/PONA (50/20)	半 透 明、 結晶析出なし	"
77	NMA/PONA (40/30)	"	"
78	MMA/PONA (40/10)	"	"
79	AA/DONA (50/20)	透 明、 結晶析出なし	"
80	MAA/DONA (40/20)	"	"

実施例 番 号	配合成分の組成 (g)	シートの状態	
		成形直後	1カ月間放置後
81	MBA/DONA (50/10)	透 明、 結晶析出なし	変化なし
82	AA/BMA (40/30)	"	"
83	MAA/BMA (50/20)	"	"
84	MBA/BMA (40/10)	"	"
85	HMA/BMA (40/20)	"	"
86	AA/BLA (40/20)	"	"
87	MBA/BLA (40/20)	"	"
88	HMA/BLA (50/40)	"	"
89	AA/BAA (70/20)	"	"
90	MAA/BAA (60/20)	"	"
91	MBA/BAA (40/10)	"	"

(注) 表中の記号は次の通りである。

ORA=クロトン酸

AGA=アングリカ酸

OA=油酸 (オレイン酸)

ERA=エライジン酸

LNA=リノール酸

PPA=プロピオール酸

MLA=マレイン酸

ACA=アコニツト酸

GTA=グルタコン酸

CTA=シトラコ酸

MSA=メサマン酸

CNA=ケイ皮酸

NCNA=p-ニトロケイ皮酸

MCNA= α -メチルアロケイ皮酸

PCNA= α -フェニルアロケイ皮酸

DCNA=2,5-ジオキシケイ皮酸

BMA=ベンジリデンマロン酸

BLA=ベンジリデン乳酸

BAA= β -ベンゾイルアクリル酸

実施例 92~108

参考例 1~5 で示した溶媒を含んだ重合体を実施例 6 の場合と同様にして固相化した重合体 100g に、アクリルアミド類 40~70g、不飽和カルボン酸 10~35g、慣用の開始剤 2g を加えて 30~40℃ でロール混合して感光性樹脂組成物を得た。

このものを厚さ 0.5 mm のポリエステルフィルムで上下からはさみ、100~120℃ でプレスして厚さ 0.5 mm のシートとした。このシートは透明であり、また、温度 25℃、湿度 30% の条件下で 1 カ月間放置してもアクリルアミド類の結晶析出は何ら認められなかつた。また、アクリルアミド類の一部を付加重合性モノマーの一部で置換した場合の例についても同様な実験を行なつた。これらの実験の結果得られたシートを粗面化した厚さ 0.5 mm のアルミニウム板上にウレタン接着剤を用いて接着し、感光性原版とした。これをネガを通して露光し、現像した。その結果、いずれの場合も、結晶析出は何ら認められず、レリーフ

タイプの像が得られた。このものを用いて凸版印刷用インキで印刷したところ、良好な印刷物を得ることができた。またその耐刷力はすぐれたものであつた。

これらの実施例で用いた製版特性および硬化反応後の硬化物の物性を、組成物の種類およびシート成形条件との関連で第 5 表に示す。

第 5 表

実施例 番 号	重合体 番 号	重合体/100重量部あたりの配合量(重量部)				成 形 条 件			製 版 特 性			物 性	
		アクリル アミド類	不飽和カ ルボン酸	付加重合 性モノマー	光重合開始剤	ロー ル 温 度	プレス 温 度	プレス圧力	ネガ(米)	*** 露光時間	現 像	引張り強さ (Kg/cm ²)	伸 び (%)
92	参考例1	AA (70)	FA (35)	—	2-エチルアン トラキノン(2)	40℃	120℃	125Kg/cm ²	線/1インチ 150	140秒	0.5%炭酸 ソーダ液	150	100
93	参考例2	AA (60)	FA (30)	—	"	"	"	"	"	"	"	140	100
94	参考例3	AA (60)	FA (30)	—	"	"	"	"	"	"	"	140	100
95	参考例4	AA (50)	FA (25)	—	"	"	"	"	"	100	"	130	110
96	参考例5	AA (50)	FA (25)	—	"	"	"	"	"	100	"	140	110
97	参考例3	AA (40)	MLA (20)	BMA (20)	ベンゾイン(1) β-メチルアント ラキノン(2)	30℃	110	100	"	100	"	170	130
98	参考例3	MAA (40)	GTA (20)	PEGDA (20)	β-メチルアント ラキノン(2)	"	100	100	"	100	"	170	130
99	参考例3	MMA (30)	BLA (15)	TEGDA (10)	"	"	100	100	"	120	"	150	100
100	参考例5	AA (30)	MLA (15)	PMA (20)	1-クロルアン トラキノン(2)	"	110	120	"	90	"	150	120
101	"	AA (40)	ACA (20)	GMA (10)	"	"	100	120	"	90	"	150	120
102	"	AA (35)	GTA (15)	OHMA (20)	"	"	110	120	"	80	"	150	120

実施例 番 号	重合体 番 号	重合体/100重量部あたりの配合量(重量部)				成 形 条 件			製 版 特 性			物 性	
		アクリル アミド類	不飽和カ ルボン酸	付加重合 性モノマー	光重合開始剤	ロー ル 温 度	プレス 温 度	プレス圧力	ネガ(米)	*** 露光時間	現 像	引張り強さ (Kg/cm ²)	伸 び (%)
103	参考例5	AA (40)	CNA (10)	TEGDA (10)	ベンゾイン(1) 1-クロルアン トラキノン(1)	30℃	100℃	100Kg/cm ²	線/1インチ 150	80秒	0.5%炭酸 ソーダ液	170	130
104	"	MAA (40)	CTA (20)	PEGDA (10)	2-エチルアン トラキノン(2)	"	100	110	"	80	"	170	130
105	"	MBA (50)	MSA (20)	PPGDA (10)	"	"	120	120	"	100	"	160	125
106	"	MMA (35)	MLA (15)	HPMA (20)	1-フロルアン トラキノン(2)	"	110	100	"	100	"	140	120
107	"	NMA (40)	ERA (20)	BMA (10)	β-メチルアン トラキノン(2)	"	100	100	"	100	"	150	110
108	"	HMBA (40)	PPA (20)	EGDA (10)	"	"	100	100	"	100	"	150	120

(注) 表中の記号は次の通りである。

BMA=ブチルメタアクリレート

PMA=プロピルメタアクリレート

EGDA=エチレンジグリコールジアクリレート

GMA=グリシジルメタアクリレート

CHMA=シクロヘキシルメタアクリレート

PEGDA=ポリエチレンジグリコールジアクリレート

TEGDA=トリエチレンジグリコールジアクリレート

PPGDA=ポリプロピレンジグリコールジアクリレート

*** 30A、200Vの3芯アーク灯(銅巻)を用いて距り
70cmから露光

* 2.5~97.5% (網点)

実施例 109~123

参考例 5 で得られた重合体にアクリルアミド類、不飽和カルボン酸類、付加重合性モノマー類、慣用の開始剤を加え、これを種々の溶媒中で混合溶解させて感光性樹脂組成物を得た。これを、0.3 mm の厚さの粗面化したアルミニウム板上に回転塗布機を用いて回転数 100 r. p. m 、時間 3 分間の条件下で塗布し、平版印刷用原版を得た。これを画像形成露光および現像した。この場合、感光層に対するネガの密着は何ら認められなかつた。このものは液相系組成物の場合と同程度の感度を有していた。得られた印刷版は安定性、印刷性のすぐれたオフセット版であることが確認された。

これらの実施例で得られた印刷版の印刷特性および安定性を、その種々の製造条件（組成物の種類、組成物の溶解に用いた溶媒の種類と量、製版特性）との関連で第 6 表に示す。

第 6 表

実施例 番 号	重合体 100 重量部あたりの配合量 (重量部)				*** 溶媒の種類と量 (ml)	製 版 特 性			印刷特性 (地汚れ、耐刷 性)	安 定 性 (温度 25℃、 湿度 75%)
	アクリル アミド類	不飽和カ ルボン酸	付加重合 性モノマー	光重合開始剤		** ネ ガ	** 露光時間	現 像		
109	AA (50)	FA (20)	—	1-クロロアン トラキノン(2)	酢酸エチル (1800)	175	50秒	0.5%炭酸ソー ダで流しかけ	5万部 (地汚れなし)	5ヶ月
110	NMA (50)	MLA (20)	—	"	"	"	52	"	"	"
111	MAA (50)	GTA (20)	—	"	"	"	50	"	"	"
112	NMA (70)	BMA (30)	—	"	"	"	40	"	"	"
113	MBA (60)	ONA (25)	—	2-エチルアン トラキノン(2)	アセトン (1800)	"	40	"	"	"
114	HMB A (50)	OTA (40)	—	"	"	"	45	"	"	"
115	AA (50)	ACA (20)	—	ベンゾイン(1) 1-クロロアン トラキノン(1)	アセトン (1500) 2-アセトンアルコール (300)	"	45	"	"	"
116	MAA (50)	CNA (30)	—	"	"	"	40	"	"	"
117	AA (50)	MLA (20)	BMA (10)	"	"	"	32	"	6~8万部 (地汚れなし)	6ヶ月
118	AA (50)	FA (20)	TEGDA (10)	"	"	"	25	"	"	7ヶ月
119	AA (50)	BLA (10)	GMA (10)	"	"	"	27	"	"	7

実施例 番 号	重合体100重量部あたりの配合量(重量部)				*** 溶媒の種類と量(ml)	製 版 特 性			印刷特性 (地汚れ、耐刷 性)	安 定 性 (温度25℃、 湿度75%)
	アクリル アミド類	不飽和カ ルボン酸	付加重合 性モノマー	光重合開始剤		*** ネ ガ	*** 露光時間	現 像		
120	MAA (60)	OA (30)	EGDA (10)	ベンゾイン(U) 1-クロルアン トラキノン(U)	アセトン(1500) ジブチルアルコール (300)	175	20秒	0.5%炭酸ソー ダで洗しかけ	6万部 (地汚れなし)	6
121	NMA (50)	LNA (20)	PEGDA (10)	2-エチルアン トラキノン(U)	酢酸エチル(1500) ジブチルアルコール (300)	"	35	"	"	5
122	MMA (50)	DONA (30)	BMA (10)	"	"	"	37	"	"	"
123	MBA (50)	CNA (20)	GMA (10)	"	"	"	35	"	"	"

* 2.5~97.5%網点形成

** 30A、200Vの3芯アーク灯(網巻)を用いて距り70cmから露光

*** 重合体100重量部に対する容量

6 前記以外の発明者

埼玉県入間郡富士見町鶴馬2619番地

荒 木 健 明

THIS PAGE BLANK (USPTO)